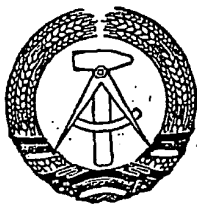


Deutsche
Demokratische
Republik



Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENT-SCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

46353

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 07. III. 1963 (WP 39 c/84 065)

Priorität: —

Ausgabetag: 25. VI. 1966

Kl.: 39 c, 16

IPK.: C 08 g

DK.:

Erfinder zugleich Inhaber:

Dipl.-Chem. Ernst Bullock, Rudolstadt

Verfahren zur Aufarbeitung von Polykarbonatabfällen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Polykarbonatabfällen mit Hilfe von Diaryl-karbonaten.

Polykarbonate von 4,4'-Dioxydiaryl-alkanen sind makromolekulare Verbindungen, die wegen ihrer guten thermoplastischen Eigenschaften wertvolle Produkte der Kunststoffindustrie darstellen. Zu ihrer Herstellung setzt man bekanntlich 4,4'-Dioxy-diaryl-alkane oder deren 4,4'-Diacylderivate mit Dialkyl- oder Diaryl-karbonaten (Umesterungsverfahren) oder mit Phosgen und Natronlauge (Phosgenierungsverfahren) um, oder man geht von den Chlorkohlensäureestern der 4,4'-Dioxy-diaryl-alkane aus.

Bei der Herstellung der Polykarbonate nach dem Umesterungsverfahren werden vorzugsweise äquimolekulare Mengen eines 4,4'-Dioxy-diaryl-alkans, wie beispielsweise 4,4'-Dioxy-diphenyl-propan-(2,2), und eines Diaryl-karbonates, wie beispielsweise Diphenylkarbonat, unter Zusatz eines die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigenden Katalysators unter Luftausschluß geschmolzen und bei Temperaturen zwischen 180 und 300 °C und unter Vakuum unter Abspaltung von Phenolen umgeestert bzw. polykondensiert, wobei eine hochviskose Schmelze erhalten wird, die zu Formgebilden oder zu Granulat verarbeitet werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß man Polykarbonate der 4,4'-Dioxy-diaryl-alkane, wie z. B. das Polykarbonat des 4,4'-Dioxy-diphenyl-propans-(2,2), in einfacher Weise durch Umsetzung mit Diaryl-karbonaten, wie

z. B. Diphenyl-karbonat, bei Temperaturen oberhalb 180 °C, vorzugsweise in Gegenwart von die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößernden Metalloxyd- oder Metallhydroxyd-Katalysatoren, wie z. B. Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Bleioxyd, Natriumoxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, zu in Methanol oder Äthylalkohol leicht löslichen, monomeren Estern depolymerisieren kann, wobei die monomeren Ester offensichtlich Bis-Phenol-Kohlensäureester der 4,4'-Dioxy-diaryl-alkane sind.

Als Test zur Ermittlung des vollständigen Abbaus zu Monomeren dient ein Löseversuch in Methanol; wobei 3 Tropfen der erhaltenen Reaktionslösung mit 5 ml heißem Methanol verdünnt werden; dabei muß eine klare Lösung entstehen. Das bei der Spaltreaktion erhaltene Spaltgemisch kann anschließend ohne gesonderte Isolierung des monomeren Spaltproduktes entweder direkt oder vorzugsweise nach erfolgter Reinigung mittels Tierkohle oder Kieselgur bzw. Methanol/Tierkohle bzw. Kieselgur oder Äthanol/Tierkohle bzw. Kieselgur in der Wärme und nach Zusatz von Metalloxyd-Katalysatoren oder Metallhydroxyd-Katalysator, wie z. B. Zinkoxyd, Bleioxyd, Magnesiumoxyd, Natriumoxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd usw. unmittelbar wieder unter ähnlichen Bedingungen, wie sie nach dem Umesterungsverfahren üblich sind, in der Hitze oberhalb 180 °C im Vakuum oder im kräftigen N₂-Strom bei Normaldruck zu reinen, einheitlichen, hochmolekularen Polykarbonaten repolykondensiert werden, wobei jedoch hier zum

46 353

Unterschied Diaryl-karbonat während der Polykondensationsreaktion abgespalten wird, welches zusammen mit dem beim Spaltansatz im Überschuß verwendeten Diaryl-karbonat aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Die durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise erhaltene hochviskose und hochmolekulare Polykarbonatschmelze kann wieder zu verstreckbaren Fasern, Filmen, Granulat oder Formstücken verarbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren des Abbaus zu Monomeren und der anschließenden Repolykondensation zu reinem Polykarbonat ist auch dann mit gleichem Erfolg wirksam, wenn die eingesetzten Polykarbonatabfälle stark verunreinigt oder teilweise verkrackt sind. Es ist ebenfalls unabhängig von der Herstellungsmethode (Umesterungsmethode, Phosgenierungsmethode usw.) und vom Polykondensationsgrad bzw. Molekulargewicht der jeweils eingesetzten Polykarbonatabfälle.

Durch das vorliegende Verfahren können also im Laufe des Produktionsprozesses anfallende Polykarbonatabfälle, wie z. B. Filmreste, Folien, Fasern, Borsten, Granulat, Formstücke u. dgl., mit Hilfe von Diaryl-karbonaten durch Depolymerisation, Zwischenreinigung des erhaltenen Spaltgemisches und anschließende Repolykondensation wieder zu hochmolekularen Polykarbonatkunststoffen verarbeitet werden. Die bei der Spaltreaktion eingesetzten Diarylkarbonate werden dabei während der Repolykondensationsreaktion quantitativ als Destillat zurückgewonnen und können erneut zur Aufbereitung von weiteren Polykarbonatabfällen verwendet werden.

Beispiel:

254,5 Gew.-Teile (entsprechend 1 Grundbaustein-Mol) Abfälle von hochmolekularem Polykarbonat des 4,4'-Dioxy-diphenyl-propans-(2,2), wie Schnitzel, Fasern, Folien, Granulat, Formstücke u. dgl., welche entweder nach dem „Umesterungsverfahren“ oder nach dem „Phosgenierungsverfahren“ oder nach einem anderen bekannten Verfahren hergestellt worden sind, werden zusammen mit mindestens 856 Gew.-Teilen (entsprechend 4 Mol) Diphenyl-karbonat (Kohlensäurediphenylester, F. 78 bis 80 °C) und 0,5 Gew.-Teilen Zinkoxyd als Katalysator 2 bis 4 Stunden auf 200 bis 220 °C unter Normaldruck in einem mit Rückflußkühler ausgerüsteten Reaktionsgefäß unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, wobei die ganze Polykarbonatmenge gelöst und vollständig zu einer monomeren, in heißem Methanol oder Äthylalkohol leicht löslichen Verbindung abgebaut wird. Als Testprobe für den quantitativen Abbau dient ein Löseversuch einiger Tropfen des Reaktionsgemisches in 5 ml heißem Methanol, wobei die Probe klar löslich sein muß. Wenn man ohne Zusatz des Katalysators die Reaktion durchführt, verlängert sich die Reaktionszeit auf das Doppelte bis Dreifache.

Nach Beendigung der Depolymerisationsreaktion wird das auf 60 bis 85 °C erkaltete Spaltgemisch entweder direkt oder besser nach Verdünnen mit Methanol oder Äthylalkohol mit Aktivkohle oder Kieselgur bei 60 °C bzw. 80 bis 90 °C durchgerührt oder geschüttelt und danach filtriert, falls stark verunreinigtes Polykarbonat eingesetzt wurde. Das filtrierte

monomere Spaltgemisch wird danach ohne gesonderte Abtrennung des überschüssigen Diphenyl-karbonates in eine Polykondensationsapparatur gefüllt. Falls das Spaltgemisch bei der Reinigungsoperation in Methanol oder Äthylalkohol gelöst wurde, wird der verwendete Alkohol abdestilliert. Dem monomeren Reaktionsgemisch wird danach Metalloxyd- oder Metallhydroxyd-Frischkatalysator, vorzugsweise 0,5 Gew.-Teile ZnO und 0,5 Gew.-Teile PbO, zugesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch unter Stickstoff auf 180 °C erhitzt und unter Rühren der Polykondensationsreaktion unterworfen. Dabei werden vorzugsweise nacheinander folgende Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit/Temperatur/Druck) eingehalten:

1/2 bis 1 Std. bei 185 bis 195 °C
und 40 bis 45 mm Hg Innendruck

1/2 Std. bei 200 bis 205 °C
und 10 bis 14 mm Hg Innendruck

1/2 Std. bei 220 bis 225 °C
und 2 mm Hg Innendruck

1 Std. bei 250 bis 255 °C
und 1 mm Hg Innendruck

3 Std. bei 275 bis 285 °C
und 1 mm Hg Innendruck

Man erhält bei diesen Reaktionsbedingungen unter Abspaltung von Diphenyl-karbonat eine allmählich immer zäher werdende, hochviskose, hochmolekulare Polykarbonatschmelze, deren Viskosität bzw. dessen Molekulargewicht je nach Bedarf durch Verlängerung oder Verkürzung der Reaktionszeit bei der letzten Reaktionsstufe verkleinert oder beliebig (bis zur Unschmelzbarkeit) vergrößert werden kann.

Zur Erhöhung der Thermostabilität der Schmelze kann bei Beendigung der Polykondensationsreaktion der in der Schmelze gelöste Metalloxydkatalysator durch Einrühren einer dem angewandten Metalloxyd äquivalenten Menge einer schwerflüchtigen Säure, wie beispielsweise Phosphorperoxyd, Phosphorsäure, Phthalsäureanhydrid oder Terephthalsäure, neutralisiert werden. Die Polykondensationsreaktion des Spaltgemisches kann bei gleichen Temperaturbedingungen mit gleichem Erfolg auch bei Normaldruck durchgeführt werden, wenn durch das Reaktionsgemisch ein kräftiger Strom eines Inertgases, wie z. B. reiner Stickstoff, unter Rühren hindurchgeleitet wird. Die erhaltene, beim Erkalten unter 220 °C zu einem transparenten Kunststoff erstarrende, hochviskose und hochmolekulare Polykarbonatschmelze kann zu verstreckbaren Fasern, Filmen, Formgebilden oder zu Schnitzeln bzw. Granulat verarbeitet werden.

Das überschüssige, zur Spaltreaktion benutzte Diphenylkarbonat stört die Polykondensationsreaktion nicht, es destilliert gemeinsam mit dem bei der Polykondensationsreaktion sich bildenden Diphenyl-karbonat aus dem Polykondensationsgefäß über einen absteigenden, bei 80 bis 85 °C konstant temperierten Kühler in das Vorlagegefäß.

Das gesamte, bei der Spaltreaktion eingesetzte Diphenyl-karbonat wird somit als Destillat zurückgewonnen

nen und kann erneut zur Aufbereitung weiterer Polykarbonatabfälle verwendet werden (Verwendung des Diphenyl-karbonates im Kreislauf).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufbereitung von Polykarbonatabfällen, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl reine als auch stark verunreinigte Abfälle von hochmolekularen Polykarbonaten beim Erhitzen mit Diaryl-karbonaten oberhalb 180 °C, vorzugsweise in Gegenwart von Metalloxyd- oder Metallhydroxyd-Katalysatoren, zu in Methanol oder Äthylalkohol leicht löslichen monomeren Verbindungen abgebaut werden und das gebildete monomere Spaltgemisch entweder direkt

oder nach Zwischenreinigung mit Tierkohle oder Kieselgur bzw. Methanol oder Äthylalkohol und Tierkohle oder Kieselgur, Filtration und Zusatz von Metalloxyd- oder Metallhydroxyd-Frischkatalysator ohne Abtrennung des überschüssigen Diaryl-karbonates bei Temperaturen oberhalb 180 °C direkt wieder zu reinem, hochmolekularem Polykarbonat repolykondensiert wird, wobei gleichzeitig die zur Spaltreaktion eingesetzten Diaryl-karbonate quantitativ als Destillat zurückgewonnen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxyd- bzw. Metallhydroxyd-Katalysatoren beispielsweise Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Bleioxyd, Natriumoxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd eingesetzt werden.